

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-230830

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-230830 ]

出 願 人

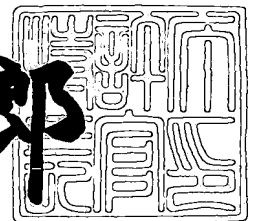
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

2003年 6月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046915

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02MB050K

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/18  
C23C 18/31

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 岡村 信吾

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 平社 英之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 曾山 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 小木 勝実

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物がその中心金属に配位した第 1 ジルコニウムキレート錯体と、

前記  $\beta$  ジケトン化合物と異なる単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物がその中心金属に配位した第 2 ジルコニウムキレート錯体と

を有機溶媒中に混合して調製されたジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料

【請求項 2】 第 1 ジルコニウムキレート錯体を  $C_1$ 、第 2 ジルコニウムキレート錯体を  $C_2$  とするとき、

前記第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体の配合割合 ( $C_1/C_2$ ) がモル比で 40/60 ~ 90/10 である請求項 1 記載の溶液原料。

【請求項 3】 第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体がテトラキス 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム、テトラキス 2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム、テトラキスアセチルアセトナートジルコニウム、テトラキスヘキサフルオロアセチルアセトナートジルコニウム、テトラキストリフルオロアセチルアセトナートジルコニウム、テトラキストリメチルオクタジオナートジルコニウム及びテトラキスジフェニルプロパンジオナートジルコニウムからなる群より選ばれた錯体である請求項 1 又は 2 記載の溶液原料。

【請求項 4】 第 1 ジルコニウムキレート錯体がテトラキス 2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウムであって第 2 ジルコニウムキレート錯体がテトラキス 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウムである請求項 1 ないし 3 いずれか記載の溶液原料。

【請求項 5】 有機溶媒がテトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、n-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル及び酢酸アミルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の溶媒である請求項 1 記載の溶液原料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、F e R A M (Ferroelectric Random Access Memory ; 強誘電体メモリー) 等の誘電体メモリー、誘電体フィルター等に用いられる複合酸化物系誘電体薄膜を有機金属化学蒸着法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD法という。) により形成するための原料として好適なジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料に関する。更に詳しくは、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ; P Z T) 薄膜形成用として好適なジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

書換え可能メモリの主流であるD R A Mは、揮発性メモリであって、記憶保持のために周期的に電流を流す必要があり、消費電力が大きいことが環境面から問題になっている。そこで、不揮発性で記憶を長期間保持でき、消費電力が少なく、D R A Mと互換性のあるF e R A M等の強誘電体メモリが注目を集めている。強誘電体メモリは、上記の特徴に加えて、書込み電圧が低い、高速書込みが可能、書換え回数が多い、ビット書換え可能、ランダムアクセスが可能といった様々な利点もあるため、多くの研究が現在進められている。

強誘電体メモリは、D R A Mの蓄積コンデンサ材料として強誘電体薄膜を用い、その分極ヒステリシス現象を利用して、この薄膜に記憶機能を持たせたものである。強誘電体薄膜材料には、自発分極が大きいP Z T等の複合酸化物系材料が用いられる。

## 【0003】

P Z T誘電体薄膜を形成するために用いられる有機ジルコニウム化合物としては、テトラキス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム (以下、 $\text{Zr}(\text{thd})_4$ という。) 錯体が、有機鉛化合物としては、ビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート鉛 (以下、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ という。) 錯体が、有機チタン化合物としては、ジイソプロポキシビス2,2,6,

6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートチタン（以下、 $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{thd})_2$ という。）錯体がそれぞれ知られている。

#### 【0004】

このうち $\text{Zr}(\text{thd})_4$ 錯体は、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 錯体、 $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{thd})_2$ 錯体よりもその分解温度が高いため、PZT誘電体薄膜を形成するときには、成膜温度が他の有機鉛化合物や有機チタン化合物の成膜温度からずれることが報告されている（Anthony C. Jonesら、Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 1413-1434）。

そのため、 $\text{Zr}(\text{thd})_4$ 錯体よりも低い分解温度を有するテトラターシャリーブトキシジルコニウム（以下、 $\text{Zr}(\text{tBuO})_4$ という。）錯体をPZT薄膜原料として用いることも考えられる。しかし、この化合物は空気に対して極めて反応性が高いため、その取扱いが非常に困難である。

#### 【0005】

そこで上記問題を解決する新規なMOCVD用有機ジルコニウム化合物として、ジイソプロポキシビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $\text{Zr}(\text{iPrO})_2(\text{thd})_2$ という。）錯体、ジターシャリーブトキシビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $\text{Zr}(\text{tBuO})_2(\text{thd})_2$ という。）錯体、 $\text{Zr}_2(\text{iPrO})_6(\text{thd})_2$ 錯体等が開示されている（PCT国際公開番号WO98/51837）。これらの新規有機ジルコニウム化合物は広い温度範囲で成膜が可能であるため、上記従来の有機ジルコニウム化合物よりも優れている。

一方、別の新規なMOCVD用有機ジルコニウム化合物として、イソプロポキシトリス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $\text{Zr}(\text{iPrO})(\text{thd})_3$ という。）錯体が提案されている（奥原ら、第47回応用物理学関係連合講演会予稿集(2000.3.) p540）。提案された有機ジルコニウム化合物は、単量体で蒸気圧が高く、溶媒によく溶ける性質を有する。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、PCT国際公開番号WO98/51837に示された有機ジル

コニウム化合物は、MOCVD法によりPZT誘電体薄膜を形成するために有機鉛化合物と混合したときに、この有機鉛化合物と配位子交換を起こし易く、気化して成膜室に導入する際に、十分に気化せず、多くの化合物が残渣として残ってしまう欠点があった。

また奥原らが提案した有機ジルコニウム化合物は、この化合物自体が多くの気化残渣を発生し易く、更に、気化して成膜室に導入する際に、十分に気化せず、多くの化合物が残渣として残ってしまう問題があった。

#### 【0007】

上記問題点を解決するジルコニウム材料として本発明者らは $Zr(tBuO)(thd)_3$ 錯体及び $Zr(tAmO)(thd)_3$ 錯体を試験的に用いてみた。しかしこれらのジルコニウム材料は、有機溶媒に溶解して溶液原料とした場合に不均化反応を生じ、経時的に $Zr(thd)_4$ が生成してしまうという問題を有していた。

一方で、低い分解温度を有するテトラキス2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(dhd)_4$ という。）なる化合物についても研究が行われている。この $Zr(dhd)_4$ は分解温度が低すぎて組成の制御が困難になる問題を有しており、この組成制御の困難さは段差被覆性に優れた原料として実績のある $Ti(tBuO)_2(thd)_2$ とともに用いた場合に顕著であった。

#### 【0008】

本発明の目的は、 $Zr(thd)_4$ 錯体と比較して低い分解温度を有し、 $Pb(thd)_2$ と混合しても反応し難いジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料を提供することにある。

本発明の別の目的は、気相分解を起こし難いジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、単一種類のβジケトン化合物がその中心金属に配位した第1ジルコニウムキレート錯体と、βジケトン化合物と異なる単一種類のβジケトン化合物がその中心金属に配位した第2ジルコニウムキレート錯体とを有機

溶媒中に混合して調製されたジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料である。

本発明の溶液原料は、 $Pb(thd)_2$ に代表される有機鉛化合物と混合しても酸化残渣の増加を抑制できるためMOCVD装置に原料を安定して供給できる。また、このように調製された溶液原料は、溶液原料中の第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体の有する酸化温度・分解温度の範囲内において任意の酸化温度・分解温度に制御することができるため、この溶液原料を用いて膜を形成した場合、膜組成の制御性が向上する。

#### 【0010】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、第1ジルコニウムキレート錯体を $C_1$ 、第2ジルコニウムキレート錯体を $C_2$ とすると、第1及び第2ジルコニウムキレート錯体の配合割合 ( $C_1/C_2$ ) がモル比で40/60～90/10である溶液原料である。

上記範囲内にモル比を制御することで、溶液原料に含まれるジルコニウムキレート錯体の酸化温度及び分解温度の制御を行うことができる。

#### 【0011】

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、第1及び第2ジルコニウムキレート錯体が $Zr(dhd)_4$ 、 $Zr(thd)_4$ 、テトラキシアセチルアセトナートジルコニウム（以下、 $Zr(acac)_4$ という。）、テトラキスヘキサフルオロアセチルアセトナートジルコニウム（以下、 $Zr(hfac)_4$ という。）、テトラキストリフルオロアセチルアセトナートジルコニウム（以下、 $Zr(tfac)_4$ という。）、テトラキストリメチルオクタジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(tod)_4$ という。）及びテトラキスジフェニルプロパンジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(dppd)_4$ という。）からなる群より選ばれた錯体である溶液原料である。

請求項4に係る発明は、請求項1ないし3いずれかに係る発明であって、第1ジルコニウムキレート錯体が $Zr(thd)_4$ であって第2ジルコニウムキレート錯体が $Zr(dhd)_4$ である溶液原料である。

第1ジルコニウムキレート錯体を $Zr(thd)_4$ とし、第2ジルコニウムキレート錯体を $Zr(dhd)_4$ とした溶液原料は、 $Zr(thd)_4$ 錯体と比較して低い



分解温度を有し、 $Pb(thd)_2$ と混合しても反応し難い溶液原料となる。

#### 【0012】

請求項5に係る発明は、請求項1に係る発明であって、有機溶媒がテトラヒドロフラン（以下、THFという。）、メチルテトラヒドロフラン（以下、Me-THFという。）、n-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、シクロヘキサン（以下、CyHexという。）、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル及び酢酸アミルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の溶媒である溶液原料である。

#### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料は、単一種類の $\beta$ ジケトン化合物がその中心金属に配位した第1ジルコニウムキレート錯体と $\beta$ ジケトン化合物と異なる単一種類の $\beta$ ジケトン化合物がその中心金属に配位した第2ジルコニウムキレート錯体とを有機溶媒中に混合して調製される。

このように調製された溶液原料は、溶液原料中の第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体に配位する配位子の一部がそれぞれ配位子交換を起こす。その結果、第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体がそれぞれ有する気化温度の範囲内に位置する気化温度とすることができ、溶液原料中の第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体を任意の割合に制御することで、第1ジルコニウムキレート錯体の気化温度と第2ジルコニウムキレート錯体の気化温度の範囲内で任意に気化温度を調整することができる。例えば第1ジルコニウムキレート錯体を $Zr(thd)_4$ とし、第2ジルコニウムキレート錯体を $Zr(dhd)_4$ とすると、本発明の溶液原料に含まれるジルコニウムキレート錯体の気化温度は $Zr(thd)_4$ と $Zr(dhd)_4$ のそれぞれの気化温度の範囲内に位置することになる。

また分解温度についても同様に第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体がそれぞれ有する分解温度の範囲内に位置する分解温度とすることができる。第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体の割合を制御することで、分解温度を制御することができる。溶液原料中の第1ジルコニウムキレート錯体と第2ジルコニウムキレート錯体を任意の割合とする

ことで、第 1 ジルコニウムキレート錯体の分解温度と第 2 ジルコニウムキレート錯体の分解温度の範囲内で任意に分解温度を調整できる。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の溶液原料に用いる第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体は、単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物を中心金属に配位させているため、ジルコニウムが有する 8 つの配位座全てを満たすことができる。配位子交換によって生成したジルコニウムキレート錯体もジルコニウムが有する 8 つの配位座の全てを満たす。従って、配位子にアルコキシドを含む錯体に比べて安定な化合物であるため、溶液原料中に  $Pb(thd)_2$  を混合しても  $Pb(thd)_2$  と反応を起こし難い。

第 1 ジルコニウムキレート錯体を  $C_1$ 、第 2 ジルコニウムキレート錯体を  $C_2$  とするとき、第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体の配合割合 ( $C_1/C_2$ ) がモル比で 40/60 ~ 90/10 となるように配合する。好ましいモル比は 50/50 ~ 80/20 である。モル比が 40/60 未満、即ち  $C_1$  の配合割合が少ない場合、その特性が第 2 ジルコニウムキレート錯体  $C_2$  の有する特性と同程度となってしまう不具合を生じる。またモル比が 90/10 を越える、即ち  $C_1$  の配合割合が多い場合、その特性が第 1 ジルコニウムキレート錯体  $C_1$  の有する特性と同程度となってしまう不具合を生じる。第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体は  $Zr(dhd)_4$ 、 $Zr(thd)_4$ 、 $Zr(acac)_4$ 、 $Zr(hfac)_4$ 、 $Zr(tfac)_4$ 、 $Zr(tod)_4$  及び  $Zr(dppd)_4$  からなる群より選ばれる。第 1 ジルコニウムキレート錯体を  $Zr(thd)_4$  とし、第 2 ジルコニウムキレート錯体を  $Zr(dhd)_4$  とすることが好ましい。

有機溶媒には THF、Me-THF、n-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、CyHex、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル及び酢酸アミルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の溶媒が用いられる。有機溶媒と第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体の混合割合は特に規定されず、MOCVD に用いる際に十分な溶解がされればよい。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明のジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料は、反応容器や密閉容器に第 1 ジルコニウムキレート錯体と第 2 ジルコニウムキレート錯体を有機溶媒中に

混合して調製してもよいし、第 1 ジルコニウムキレート錯体を有機溶媒に溶解して第 1 溶液原料としたものを第 1 密閉容器に封入し、同様に、第 2 ジルコニウムキレート錯体を有機溶媒に溶解して第 2 溶液原料としたものを第 2 密閉容器に封入し、MOCVD 装置に第 1 及び第 2 溶液原料をそれぞれ送り込んで気化室の前の混合室でそれぞれの溶液原料を混合して本発明のジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料を調製してもよい。

なお、本実施の形態では第 1 ジルコニウムキレート錯体と第 2 ジルコニウムキレート錯体を有機溶媒中に混合して調製したが、本発明では 2 種類のジルコニウムキレート錯体に限らず、3 種類以上のジルコニウムキレート錯体を有機溶媒中に混合して溶液原料を調製してもよい。

【0016】

#### 【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

##### <実施例 1>

第 1 ジルコニウムキレート錯体  $C_1$  として  $Zr(thd)_4$  を、第 2 ジルコニウムキレート錯体  $C_2$  として  $Zr(dhd)_4$  をそれぞれ用意した。第 1 及び第 2 ジルコニウムキレート錯体をその配合割合 ( $C_1/C_2$ ) がモル比で 50/50 となるように THF 中に混合して溶液原料を調製した。

##### <実施例 2>

配合割合 ( $C_1/C_2$ ) がモル比で 80/20 となるように調製した以外は実施例 1 と同様にして溶液原料を得た。

【0017】

##### <比較例 1>

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr(thd)_4$  を THF 中に混合して溶液原料を調製した。

##### <比較例 2>

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr(dhd)_4$  を THF 中に混合して溶液原料を調製した。

【0018】

### ＜比較評価 1＞

実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 の溶液原料を調製して 24 時間経過した後に、溶液原料を減圧下に置いて THF を気化させ、ジルコニウムキレート錯体を得た。実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 のジルコニウムキレート錯体を任意の温度に加熱してその分解率を測定した。その結果を図 1 に示す。なお、図 1 において、1 時間任意の温度で加熱し、その分解率が 20 % を越えるときの温度を分解温度と規定した。また実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 のジルコニウムキレート錯体を 10℃/分の昇温速度で加熱しながら熱重量分析を行った。その結果を図 2 に示す。

### 【0019】

図 1 より明らかなように、実施例 1 及び 2 のジルコニウムキレート錯体の分解温度は比較例 1 及び 2 の  $Zr(dhd)_4$  と  $Zr(thd)_4$  の範囲内に位置する温度を示していることが判る。そして  $Zr(dhd)_4$  と  $Zr(thd)_4$  の配合割合を変化させることで、この分解温度も制御することが可能であることが判る。これにより、PZT 薄膜材料である  $Pb(dhd)_2$  や  $Ti(iPrO)_2(thd)_2$ 、 $Ti(tBuO)_2(thd)_2$  と近い分解温度に制御することができる。また、図 2 より明らかなように、実施例 1 及び 2 のジルコニウムキレート錯体の気化温度は比較例 1 及び 2 の  $Zr(dhd)_4$  と  $Zr(thd)_4$  の範囲内に位置する気化温度であり、この気化温度は  $Zr(dhd)_4$  と  $Zr(thd)_4$  の混合比を変化させることで制御することが可能であることが判る。

### 【0020】

#### ＜実施例 3＞

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr(dhd)_4$  と  $Zr(thd)_4$  を等モル混合し、この混合物を 4 分割した。先の 2 つには  $Pb(thd)_2$  を不活性雰囲気下で更に混合し、THF と CyHex にそれぞれ溶解して溶液原料を調製した。残りの 2 つは  $Pb(thd)_2$  を混合せずに、THF と CyHex にそれぞれ溶解して溶液原料を調製した。

### 【0021】

#### ＜比較例 3＞

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr(tBuO)_2(thd)_2$  を用いた以外は実施例 3 と同様にして溶液原料を調製した。

< 比較例 4 >

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr(tAmylO)_2(thd)_2$  を用いた以外は実施例 3 と同様にして溶液原料を調製した。

< 比較例 5 >

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr_2(iPrO)_6(thd)_2$  を用いた以外は実施例 3 と同様にして溶液原料を調製した。

< 比較例 6 >

ジルコニウムキレート錯体として  $Zr(iPrO)(thd)_3$  を用いた以外は実施例 3 と同様にして溶液原料を調製した。

【 0 0 2 2 】

< 比較評価 2 >

実施例 3 及び比較例 3 ～ 6 の溶液原料を不活性雰囲気、遮光下で 1 ヶ月保存した。保存期間終了後、減圧下で各溶媒を除去し、ジルコニウムキレート錯体の熱重量分析を行った。 $Pb(thd)_2$  と混合する前後における気化残渣率の変化を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

	ジルコニウムキレート錯体	有機溶媒	気化残渣 [wt%]	
			混合前	混合後
実施例 3	$\text{Zr}(\text{dhd})_4 : \text{Zr}(\text{thd})_4 = 1 : 1$	T H F	1.5	2.1
		C y H e x	1.5	2.4
比較例 3	$\text{Zr}(\text{tBuO})_2(\text{thd})_2$	T H F	7.5	26.2
		C y H e x	7.5	27.6
" 4	$\text{Zr}(\text{tAmylO})_2(\text{thd})_2$	T H F	7.2	21.5
		C y H e x	7.2	22.4
" 5	$\text{Zr}_2(\text{iPrO})_6(\text{thd})_2$	T H F	6.8	31.5
		C y H e x	6.8	32.3
" 6	$\text{Zr}(\text{iPrO})(\text{thd})_3$	T H F	9.5	15.5
		C y H e x	9.5	16.7

【 0 0 2 4 】

表 1 より明らかなように、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ と混合する前のジルコニウムキレート錯体単独での熱重量分析の結果は、比較例 3～6 のジルコニウム錯体が 6.8～9.5 重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例 3 のジルコニウムキレート錯体は 1.5 重量%の僅かな気化残渣を生じただけであった。またジルコニウムキレート錯体と  $\text{Pb}(\text{thd})_2$ を混合して 1 ヶ月間保存した場合、比較例 3～6 のジルコニウムキレート錯体では 15.5～32.3 重量%と大幅に気化残渣が増加していたのに対して、実施例 3 のジルコニウムキレート錯体は 2.1～2.4 重量%の僅かな気化残渣を生じただけであった。これは、実施例 3 の金属ジルコニウムに  $\beta$  ジケトン化合物を 4 つ配位させたジルコニウムキレート錯体は、ジルコニウムが有する 8 つの配位座の全てを満たすため、高い安定性を保つのにに対して、比較例 5 や 6 の  $\text{Zr}_2(\text{iPrO})_6(\text{thd})_2$  や  $\text{Zr}(\text{iPrO})(\text{thd})_3$  等のアルコキシドを含むジルコニウムキレート錯体の場合、ジルコニウムの有する配位座のうち、6 つ或いは 7 つの配位座を満たすのみで全ての配位座を満たすことができず、全ての配位座を満たした化合物に比べて安定性が低下するため、周囲にある  $\text{Pb}(\text{thd})_2$ と反応してしまい、大幅に気化残渣が生じたと考えら

れる。なお、有機溶媒の違いによる気化残渣量の変化は僅かであった。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料は、単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物がその中心金属に配位した第 1 ジルコニウムキレート錯体と  $\beta$  ジケトン化合物と異なる単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物がその中心金属に配位した第 2 ジルコニウムキレート錯体とを有機溶媒中に混合して調製される。このように調製された溶液原料は、 $Zr(thd)_4$  錯体と比較して低い分解温度を有し、 $Pb(thd)_2$  と混合しても反応し難い。また気相分解を起こし難い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

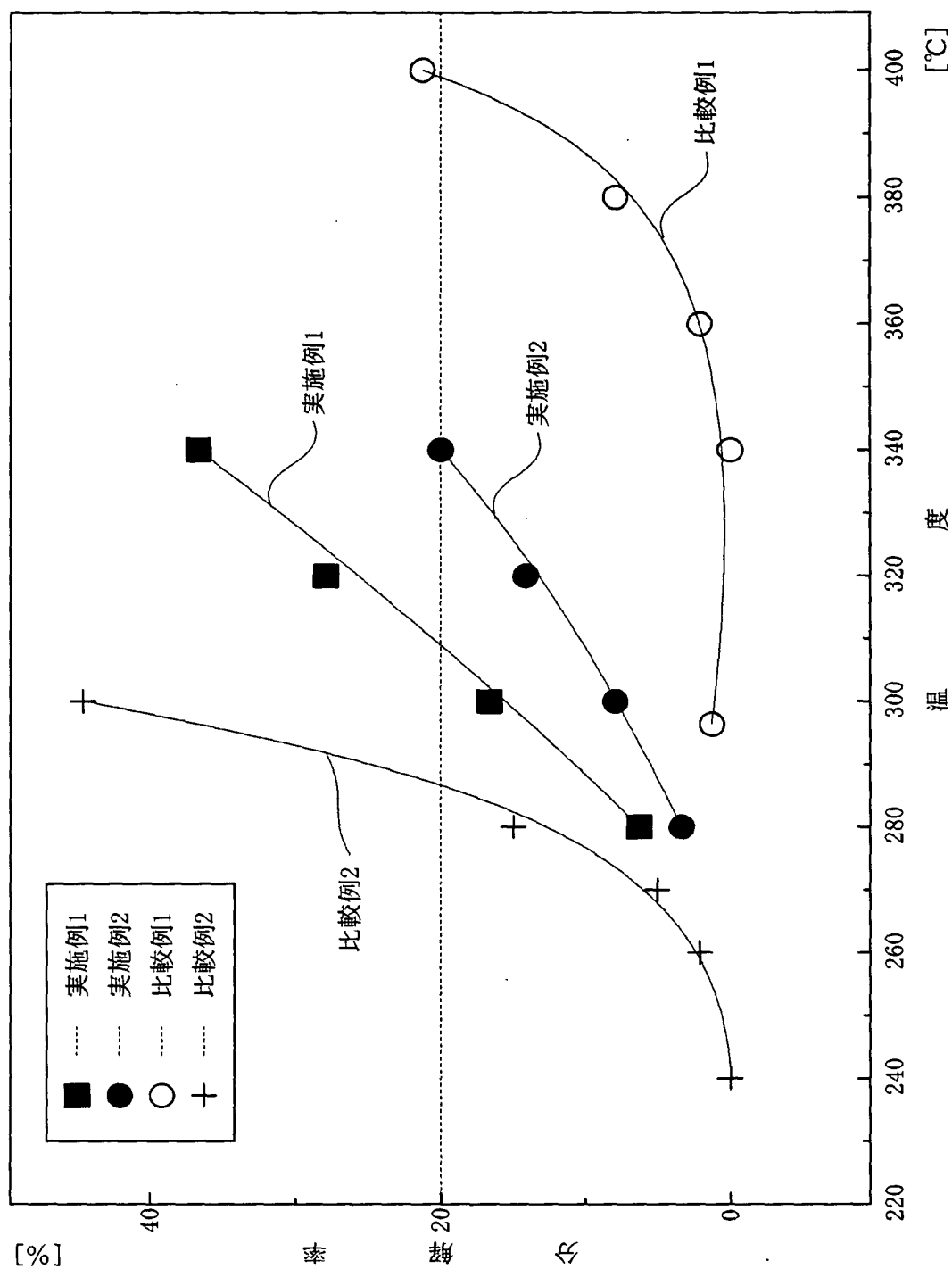
実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 における加熱温度と分解率の関係を示す図。

【図 2】

実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 における熱重量分析を示す図。

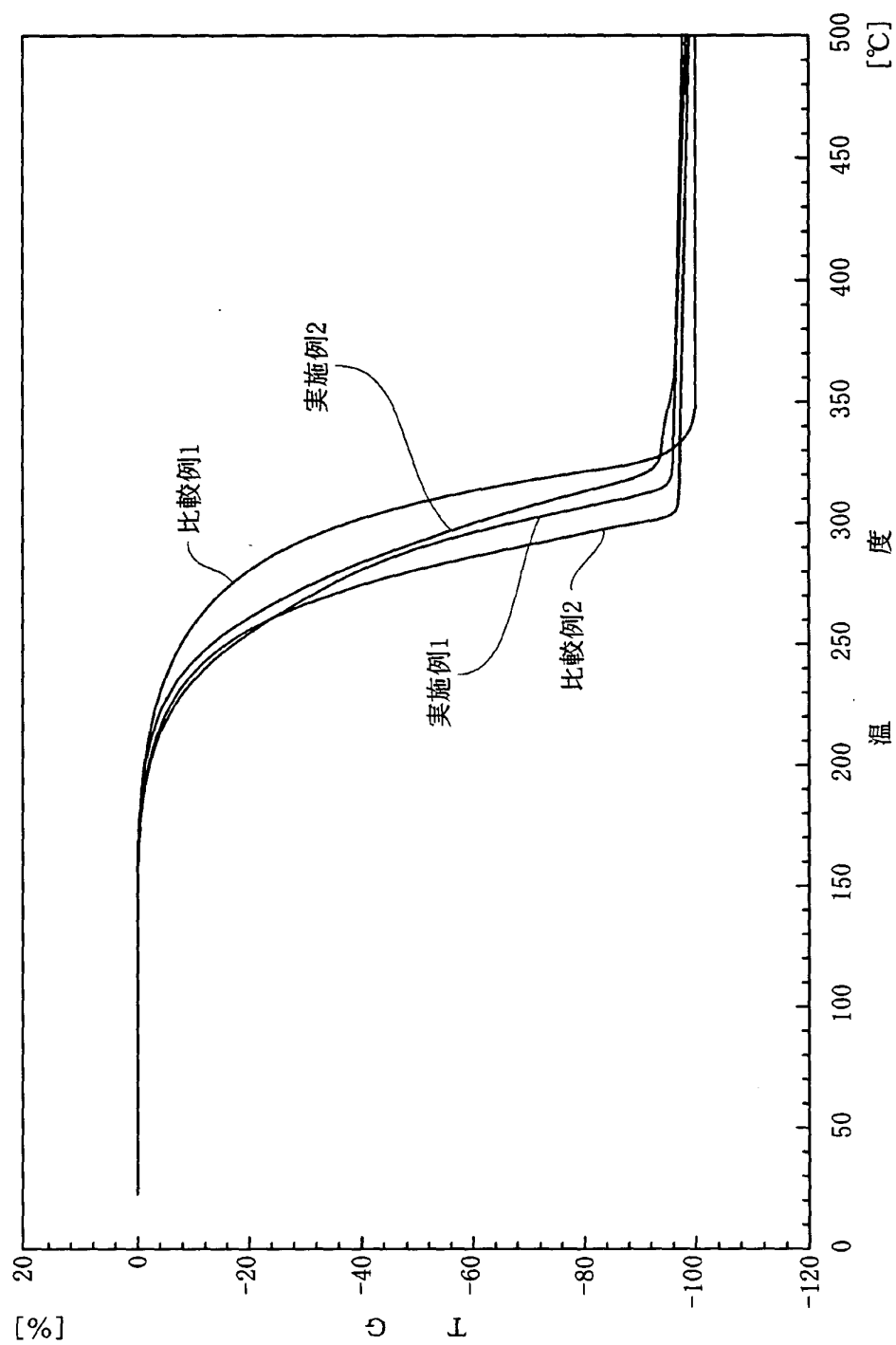
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $Zr(thd)_4$  錯体と比較して低い分解温度を有し、 $Pb(thd)_2$  と混合しても反応し難い。気相分解を起こし難い溶液原料を提供する。

【解決手段】 本発明のジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料は、単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物がその中心金属に配位した第 1 ジルコニウムキレート錯体と  $\beta$  ジケトン化合物と異なる単一種類の  $\beta$  ジケトン化合物がその中心金属に配位した第 2 ジルコニウムキレート錯体とを有機溶媒中に混合して調製された溶液原料である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日	1992年 4月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名	三菱マテリアル株式会社